



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 41 532 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 07 D 223/06**  
C 07 D 211/36  
C 07 D 207/10  
G 03 C 7/413

②1 Aktenzeichen: P 42 41 532.2  
②2 Anmeldetag: 10. 12. 92  
④3 Offenlegungstag: 16. 6. 94

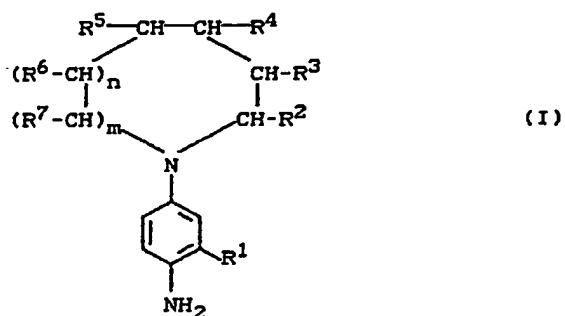
DE 42 41 532 A 1

⑦1 Anmelder:  
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Hagemann, Jörg, Dr.-Chem., 5000 Köln, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder

⑤7 Verbindungen der Formel I eignen sich als Farbwentwickler-  
verbindungen für farbfotografische Aufzeichnungsmateria-  
lien.



In Formel I bedeuten  
R<sup>1</sup> Alkyl oder Alkoxy;  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> H, -OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, Alkyl, Aryl, Acyl,  
Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Sulfinyl, Sulfonyl, Sulfamoyl,  
Acylamino, Sulfonamido,  
wobei mindestens einer der Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> von H verschieden ist;  
m, n 0 oder 1.

DE 42 41 532 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 024/125

35/54

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder sowie neue Farentwicklervverbindungen.

- Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d. h. dadurch, daß man bildmäÙig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen — sogenannter Farentwickler — entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen verwendet, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, deren eine Aminogruppe durch zwei gegebenenfalls substituierte Alkylreste substituiert ist.

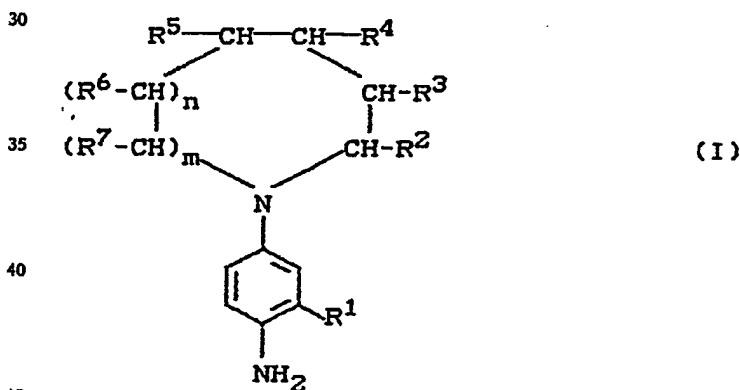
Es ist auch bekannt, daß die durch chromogene Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe in unterschiedlichem Ausmaß unter dem Einfluß von Umweltbedingungen gewisse Veränderungen erleiden. Besonders auffällig ist dies, was die Einwirkung von Licht betrifft.

- Weiterhin ist bekannt, daß der Farentwickler zum einen auf die Geschwindigkeit der chromogenen Entwicklung Einfluß hat, zum anderen aber auch auf die Stabilität der erzeugten Bildfarbstoffe.

- Es hat verschiedene Versuche gegeben, Farentwickler zu finden, die es im Falle von fotografischen Aufzeichnungsmaterialien erlauben, die derzeit üblichen Entwicklungszeiten zu unterschreiten ohne eine Verminderung der Stabilität der Bildfarbstoffe in Kauf zu nehmen bzw. im Falle von fotografischen Durchsichtsmaterialien bei Verkürzung oder Beibehaltung der Entwicklungszeit stabilere Bildfarbstoff liefern. Die bekannten Farentwickler genügen jedoch noch nicht in jeder Hinsicht den an sie gestellten Anforderungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Farentwickler für fotografische Aufzeichnungsmaterialien anzugeben, die eine schnelle Entwicklung ermöglichen und gleichzeitig stabile, insbesondere lichtstabile Bildfarbstoffe liefern.

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines farbfotografischen Bildes durch Entwickeln eines belichteten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, das mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, in Gegenwart eines Farbkupplers und einer Farentwicklervverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß als Farentwicklervverbindung eine Verbindung der Formel I oder deren Salz verwendet wird



worin bedeuten

R<sup>1</sup> Alkyl oder Alkoxy; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> H, —OH, —COOH, —SO<sub>3</sub>H, Alkyl, Aryl, Acyl,

- R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Sulfinyl, Sulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino, Sulfonamido, wobei mindestens einer der Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> von H verschieden ist; m, n 0 oder 1.

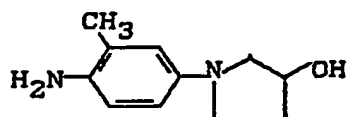
Eine durch R<sup>1</sup> dargestellte Alkyl- oder Alkoxygruppe enthält vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome und kann gegebenenfalls substituiert sein, z. B. durch —OH, —OCH<sub>3</sub>, —SO<sub>3</sub>H, —COOH, —NH—SO<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>.

- Eine durch R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> dargestellte oder in einem dieser Reste enthaltene Acylgruppe (Acyloxy, Acylamino) kann abgeleitet sein von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, einer gegebenenfalls am N-Atom substituierten Carbaminsäure (z. B. Carbamoyl oder einem Kohlensäuremonoester (z. B. Alkoxycarbonyl).

- Ein durch R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> dargestellter Rest kann seinerseits an C- und/oder N-Atomen weiter substituiert sein. Insbesondere ist eine durch R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> dargestellte oder darin enthaltene Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppe vorteilhaft mit einer polaren, die Löslichkeit in wäßrigem Medium fördernden Gruppe substituiert z. B. mit —OH, —COOH, —NH—SO<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>.

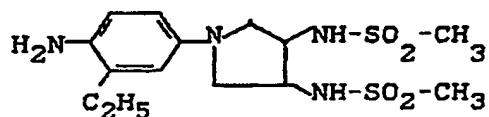
Die Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können konfigurativ so am heterocyclischen Ring angeordnet sein, daß die Farentwicklervverbindungen in diastereomerenreiner oder enantiomerenreiner Form vorliegen oder aber auch als Gemisch von Stereoisomeren.

Beispiele für erfindungsgemäÙe Farentwickler sind nachfolgend aufgeführt.



F-1

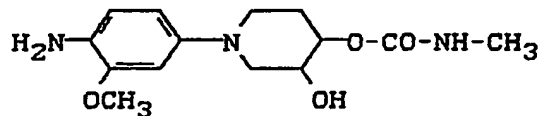
5



F-2 (trans-Isomer)

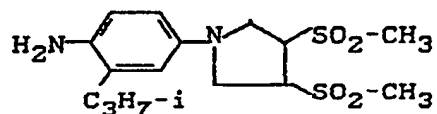
10

15



F-3 (trans-Isomer)

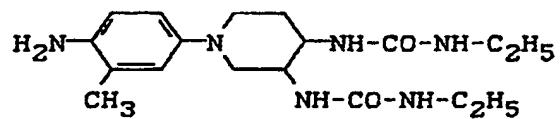
20



F-4 (cis-Isomer)

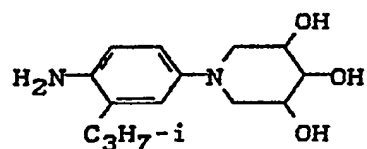
25

30



F-5 (trans-Isomer)

35



F-6 (trans-trans-Isomer)

40

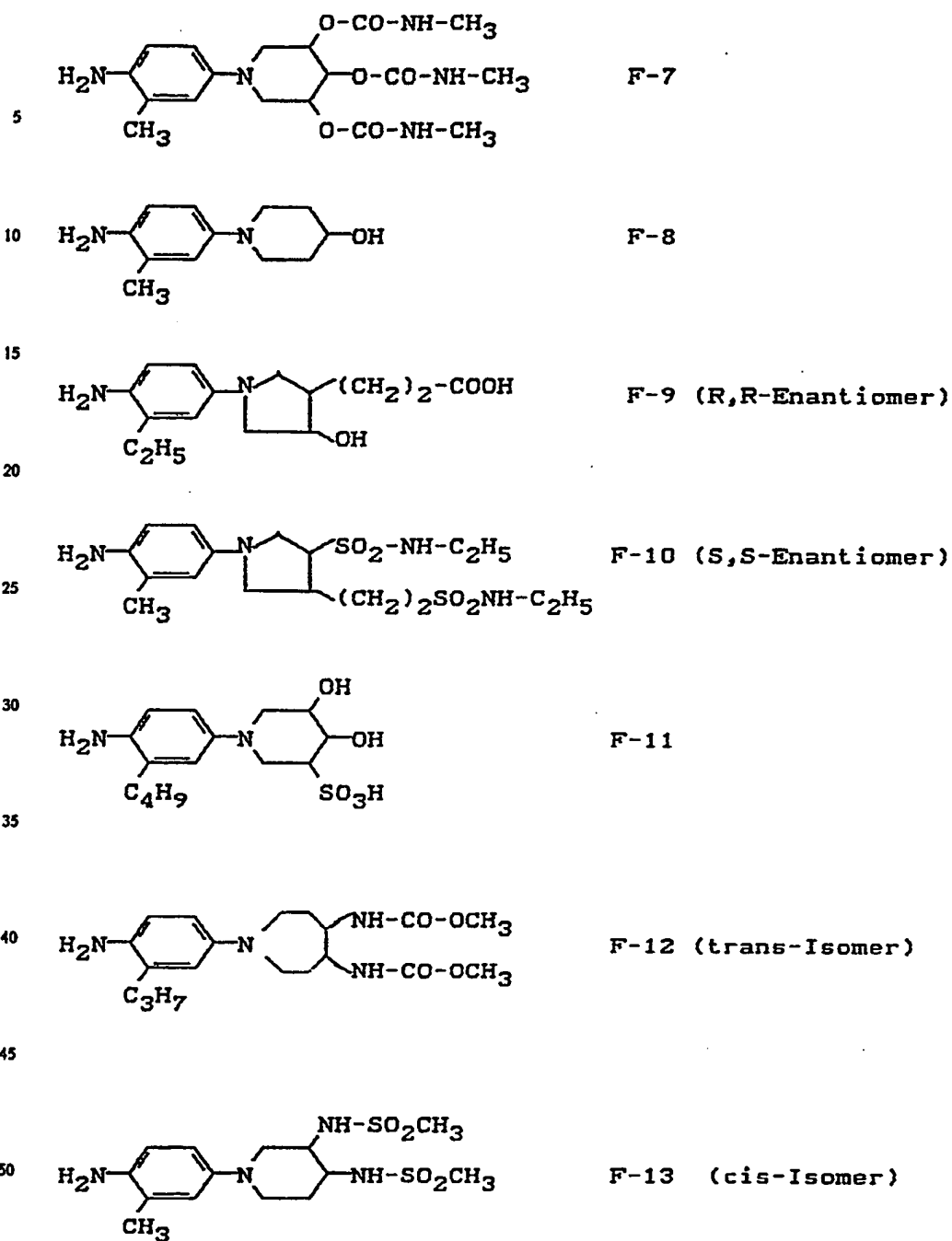
45

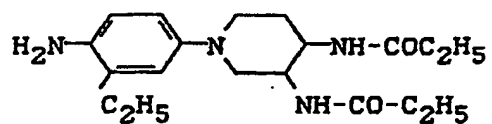
50

55

60

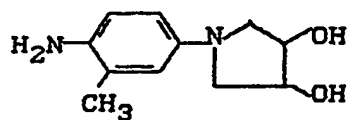
65





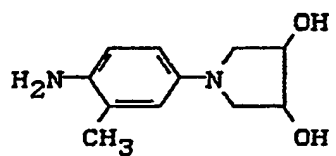
F-14 (cis-Isomer)

5



F-15 (R,R-Enantiomer)

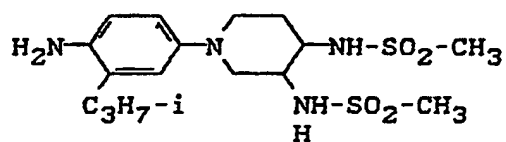
10



F-16 (trans-Isomer)

15

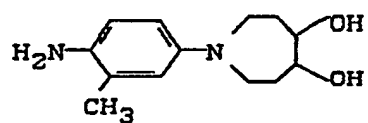
20



F-17

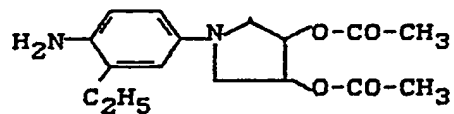
25

30



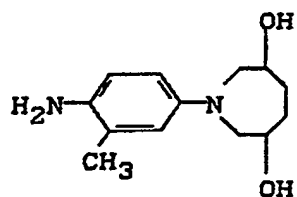
F-18 (trans-Isomer)

35



F-19 (trans-Isomer)

40



F-20

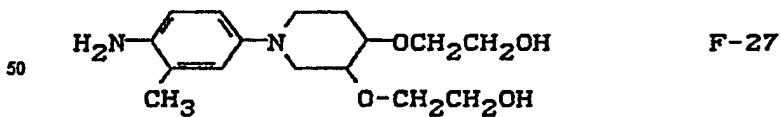
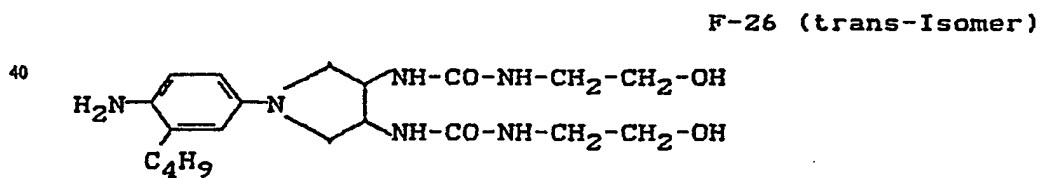
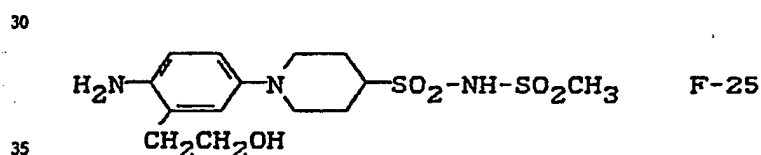
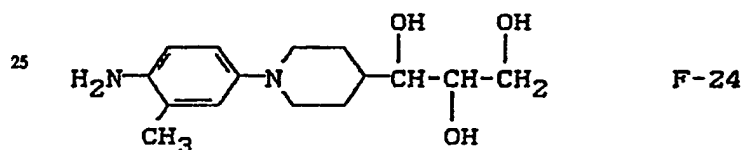
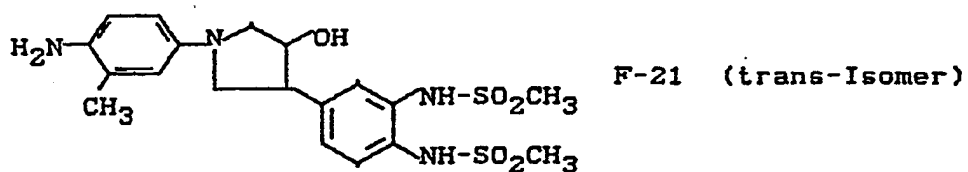
45

50

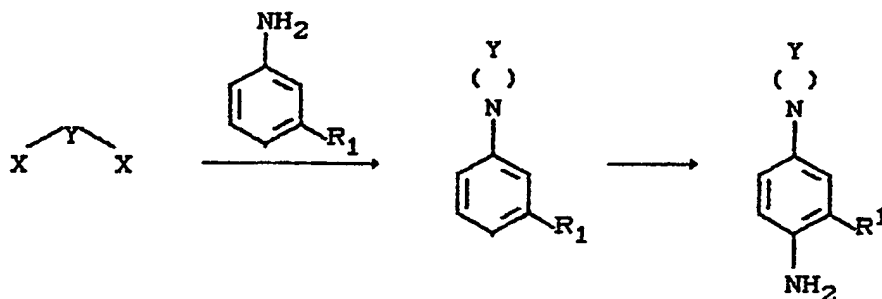
55

60

65

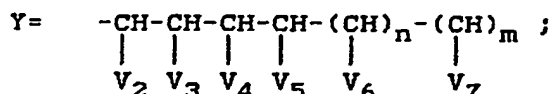


Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise nach folgendem Syntheschema erfolgen:



X = durch -NH<sub>2</sub> substituierbare Gruppe wie z. B. Br, O-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;

15



V<sub>i</sub> = R<sup>i</sup> oder Rest der sich nach erfolgtem Ringschluß einfach in R<sup>i</sup> überführen läßt;  
i = 2, 3, 4, 5, 6, 7; n, m = 0, 1.

Die Einführung der NH<sub>2</sub>-Gruppe an der Vorstufe (V-) kann auf einfache Weise nach den in J. Am. Chem. Soc. 73, 3100 (1951) beschriebenen Methoden erfolgen. Die Farhentwickler werden als Salze der Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, p-Toluolsulfonsäure oder 1,5-Naphthalindisulfonsäure isoliert.

25

#### Herstellung der Verbindung F-1

30

64,3 g m-Toluidin, 46,3 g 1,4-Dibrom-2-butanol und 2,3 g KI werden in 200 ml wasserfreiem Ethanol 24 h zum Rückfluß erhitzt. Man destilliert Ethanol ab, verteilt den Rückstand zwischen 1000 ml Ethylacetat und 200 ml Wasser. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird aus Petrolether/Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 23,0 g der Vorstufe V-1 in Form eines hellgelben Feststoffes vom Schmelzpunkt Fp. = 69°C. V-1 wird wie oben beschrieben in F-1 überführt und mit 60%iger Ausbeute als farbloses Semisulfat, das bei 239°C unter Zersetzung schmilzt, isoliert.

35

#### Herstellung von F-15

40

229,9 g (R,R)-1,4-O-Dimethylsulfonylthreitol und 292,1 g m-Toluidin werden 6 h auf 170°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mehrfach mit jeweils 500 ml Ethylacetat zum Sieden erhitzt und filtriert. Die vereinigten organischen Phasen werden vollständig eingeeengt und der ölige Rückstand mehrere Stunden mit Petrolether/Ethylacetat (10 : 1) kräftig gerührt. Abfiltrieren des so erhaltenen Farbstoffes und Trocknen liefert 147 g V-15, das ohne weitere Reinigung wie oben beschrieben in F-15 überführt wird. F-15 isoliert man als Semisulfat, das bei 254°C unter Zersetzung schmilzt.

45

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Farbentwicklung in einem wäßrigen Entwicklerbad durchgeführt, das eine erfindungsgemäße Farhentwicklerverbindung enthält. Bei der Farbentwicklung kann es sich beispielsweise um die Negativfarbentwicklung oder um die Farbentwicklung im Rahmen eines Umkehrprozesses handeln. Die erfindungsgemäßen Farhentwicklerverbindungen können dazu in Form von Konzentraten transportiert werden.

50

Bei der Entwicklung können die üblichen Bedingungen der Farbentwicklung eingehalten werden. In der Regel findet die Entwicklung bei einem pH-Wert von über 8, vorzugsweise von über 9,5 statt. Die Konzentration der Farhentwicklerverbindungen hängt jeweils von den Umständen ab, eine Konzentration von etwa 4 bis 40 mmol/l der gebrauchsfertigen Entwicklerlösung ist besonders bevorzugt. Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Farhentwicklerverbindungen können andere Farhentwicklerverbindungen verwendet werden. Verwiesen wird auf Research Disclosure 17 643 vom Dezember 1978, Abschnitt XX. Die Entwicklung kann in Gegenwart von pH-Puffern, Entwicklungsinhibitoren, Antischleimitteln, Komplexbildnern zur Wasserenthärtung, Konservierungsmitteln, Entwicklungsbeschleunigern, Konkurrenzkupplern, Verschleierungsmitteln, Hilfsentwicklerverbindungen und Viskositätsmodifizierungsmitteln durchgeführt werden, verwiesen wird auf o.a. Research Disclosure, Abschnitt XXI.

55

60

Die erfindungsgemäßen Farhentwicklerverbindungen können aber auch in einer oder mehreren Schichten des zu verarbeitenden farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials in inaktiver Form enthalten sein und bei der Verarbeitung unter geeigneten Bedingungen, z. B. durch Einwirkung von Wärme oder durch Behandlung mit einem alkalischen Aktivatorbad zur Farbentwicklung aktiviert werden.

65

Die Entwicklerverbindung kann hierzu beispielsweise in Form ihrer Chlorwasserstoffsäuresalze, Schwefelsäuresalze, Phosphorsäuresalze, Phosphonsäuresalze, p-Toluolsulfonsäuresalze, Benzodisulfonsäuresalze usw. verwendet werden. Weiterhin ist es möglich, daß die Farhentwicklerverbindung an einen Ionenaustauscher gebun-

den vorliegt (DE-A-31 45 288).

Die Farbentwicklerverbindungen können auch in Form von Vorläuferverbindungen verwendet werden, aus denen sich bei der Entwicklung unter alkalischen Bedingungen die Entwicklerverbindung bildet. Vorläuferverbindungen können beispielsweise als Schiff'sche Basen vorliegen, verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf EP-A-0 074 763, Seite 16ff, oder auch verkappt als Urethane oder als Ureidoverbindungen (US-A-4 426 441).

Beispiele für farbfotografische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Farbentwicklern entwickelt werden können, sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, farbfotografisches Papier oder farbumkehrfotografisches Papier.

Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise mindestens drei Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, und zwar mindestens je eine rot empfindliche, eine grün empfindliche und eine blau empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, lichtempfindliches Silberhalogenid und Farbkuppler.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier oder einem entsprechenden Material mit transparentem Schichtträger (Displaymaterial) üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen verwendet. In einem solchen Fall besteht das Silberhalogenid vorzugsweise zu mindestens 98 mol-%, noch mehr bevorzugt zu mindestens 99,5 mol-%, aus Silberchlorid. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z. B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5 : 1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalte entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5 : 1 ist, z. B. 12 : 1 bis 30 : 1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z. B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95% der Körner nicht mehr als ± 30% von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z. B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete Zusätze stabilisiert sein. Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17643 (Dezember 1978) beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Für die Spektralsensibilisierung besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Insbesondere sind die folgenden Farbstoffe — geordnet nach Spektralgebieten — geeignet:

#### 1. als Rotsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenzazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy, Aryl substituiert sein können sowie 9-Ethyl-naphthothoxathia- bzw. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, daß die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen.

#### 2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basi-



sche Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

### 3. als Blausensibilisatoren

symmetrische oder asymmetrische Benzimidazo-, Oxa-, Thia- oder Selenacyanine mit mindestens einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomerocyanine mit einer Rhodaningruppe.

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

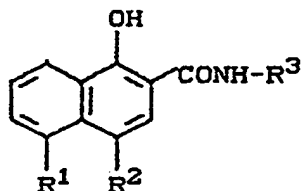
Die farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Magenta und Gelb.

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

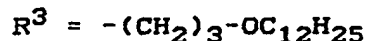
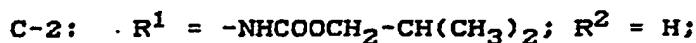
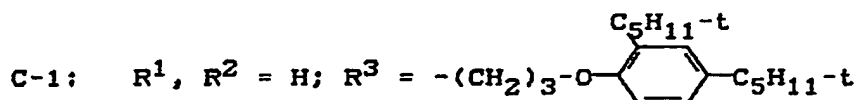
Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und die Farbe des aus dem jeweils räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbenbildes (im allgemeinen z. B. die Farben Cyan, Magenta bzw. Gelb in dieser Reihenfolge) zugeordnet ist.

Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder können auch mehrere Farbkuppler zugeordnet sein. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, kann jede von ihnen einen Farbkuppler enthalten, wobei diese Farbkuppler nicht notwendigerweise identisch zu sein brauchen. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung wenigstens annähernd die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für das die betreffenden Silberhalogenidemulsionsschichten überwiegend empfindlich sind.

Farbkuppler zur Erzeugung des Teilfarbenbildes Cyan sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind:

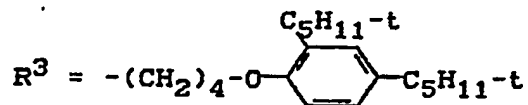


(II)

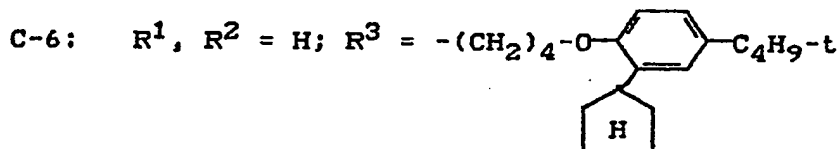


C-3:  $R^1 = H$ ;  $R^2 = -OCH_2-CH_2-SO_2CH_3$ ;  $R^3 = -C_{16}H_{33}$

C-4:  $R^1 = H$ ;  $R^2 = -OCH_2-CONH-(CH_2)_2-OCH_3$ ;

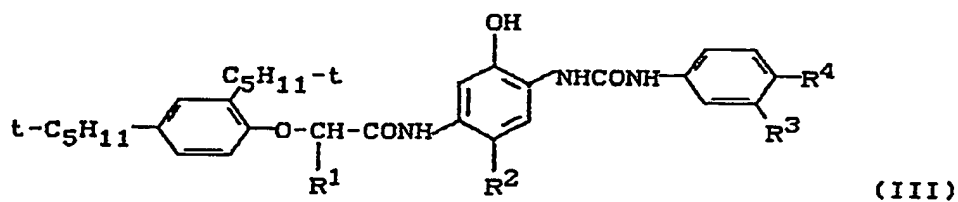


C-5:  $R^1, R^2 = H$ ;  $R^3 = -(CH_2)_4-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}-t$



C-7:  $R^1 = H$ ;  $R^2 = Cl$ ;  $R^3 = -C(C_2H_5)_2-C_{21}H_{43}$

C-8:  $R^1 = H$ ;  $R^2 = -O-CH_2-CH_2-S-CH(COOH)-C_{12}H_{25}$   
 $R^3 = \text{Cyclohexyl}$



C-9:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = -CN$ ;  $R^4 = Cl$

C-10:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2CHF_2$

C-11:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2 = -O-\text{C}_6\text{H}_4-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_3$ ;

$R^3 = H$ ;  $R^4 = -CN$

C-12:  $R^1 = C_2H_5$ ;  $R^2, R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2CH_3$

C-13:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2, R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2-C_4H_9$

C-14:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = -CN$ ;  $R^4 = -CN$

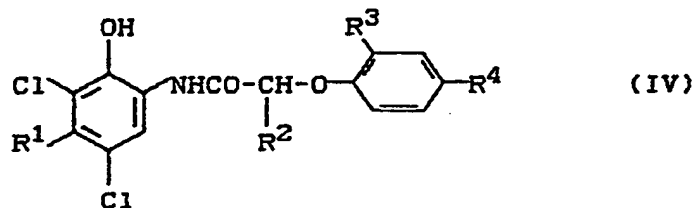
C-15:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2, R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$

C-16:  $R^1 = -C_2H_5$ ;  $R^2, R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2CH_2-CHF-C_3H_7$

C-17:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2, R^3 = H$ ;  $R^4 = F$

C-18:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2, R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2CH_3$

C-19:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2, R^3 = H$ ;  $R^4 = -CN$



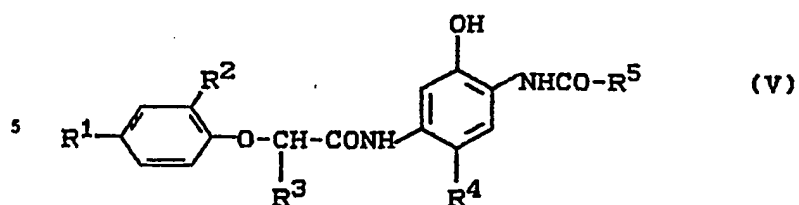
C-20:  $R^1 = -CH_3$ ;  $R^2 = -C_2H_5$ ;  $R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-21:  $R^1 = -CH_3$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-22:  $R^1, R^2 = -C_2H_5$ ;  $R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-23:  $R^1 = -C_2H_5$ ;  $R^2 = -C_4H_9$ ;  $R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-24:  $R^1 = -C_2H_5$ ;  $R^2 = -C_4H_9$ ;  $R^3, R^4 = -C_4H_9-t$



10 C-25:  $R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t$ ;  $R^3 = -C_4H_9$ ;  $R^4 = H$ ;  $R^5 = -C_3F_7$

C-26:  $R^1 = -NHSO_2-C_4H_9$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = -C_{12}H_{25}$ ;  $R^4 = Cl$ ;

15  $R^5 = \text{Phenyl}$

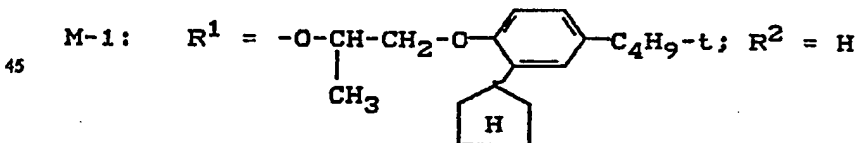
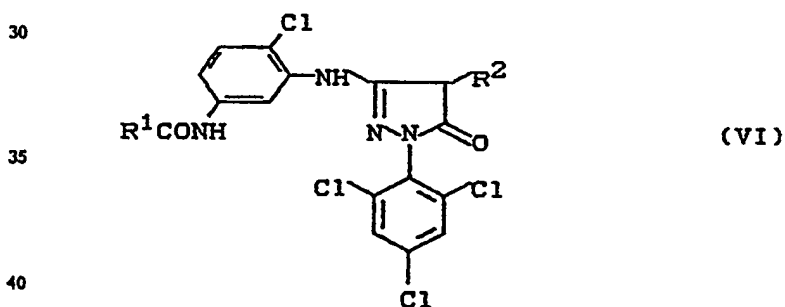
C-27:  $R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t$ ;  $R^3 = -C_3H_7-i$ ;  $R^4 = Cl$ ;

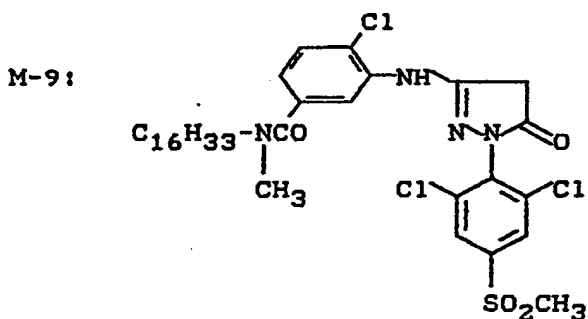
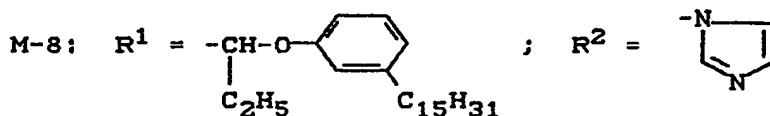
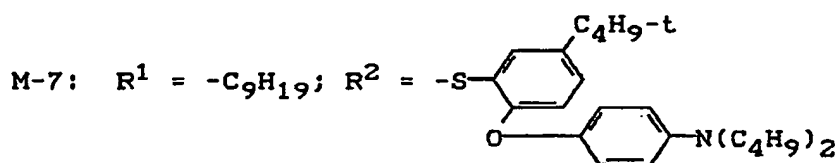
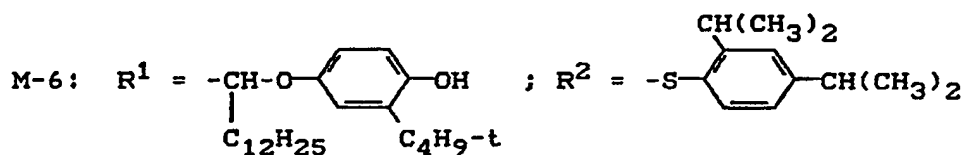
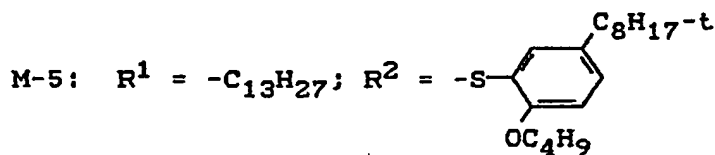
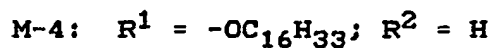
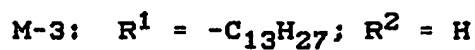
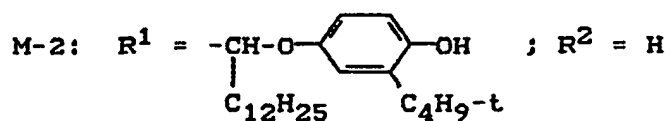
20  $R^5 = \text{Pentafluorophenyl}$

C-28:  $R^1 = -C_5H_{11}-t$ ;  $R^2 = Cl$ ;  $R^3 = -C_6H_{13}$ ;  $R^4 = Cl$ ;

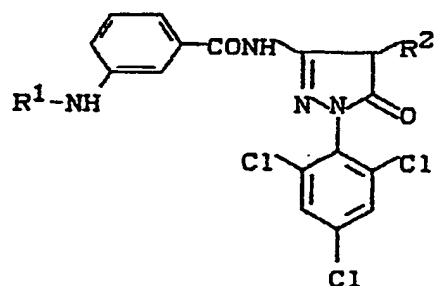
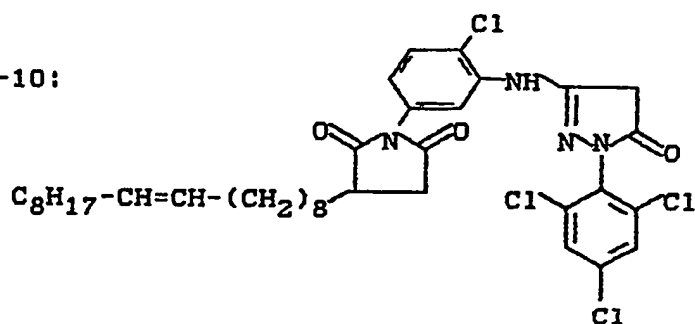
25  $R^5 = -2\text{-Chlorophenyl}$

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; geeignete Beispiele hierfür sind

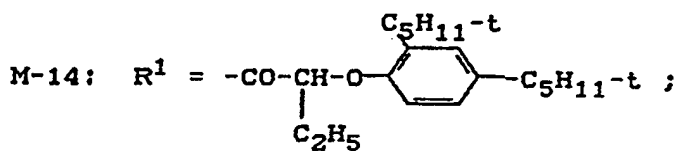
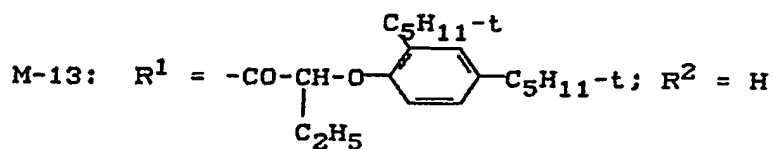
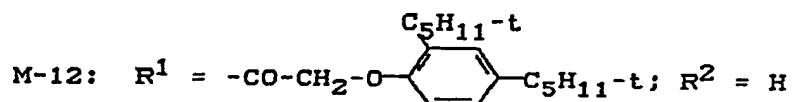
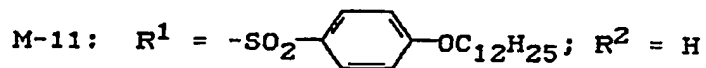




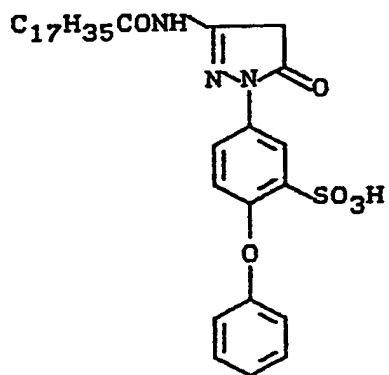
M-10:



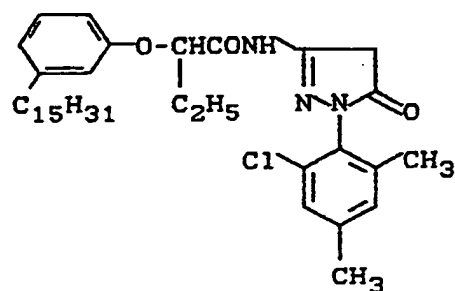
(VII)



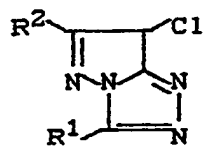
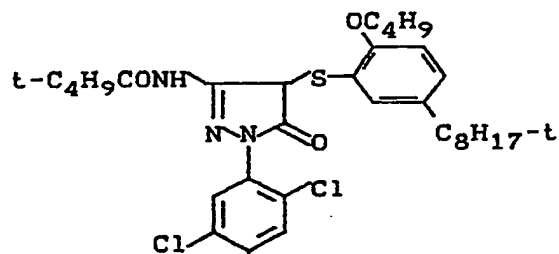
M-15:



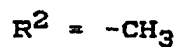
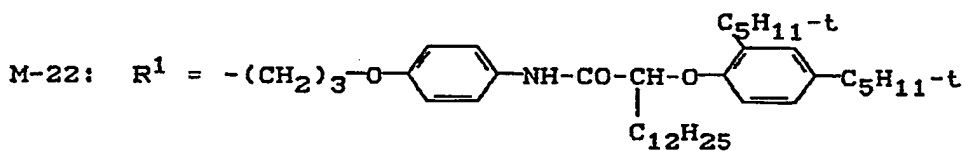
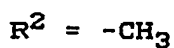
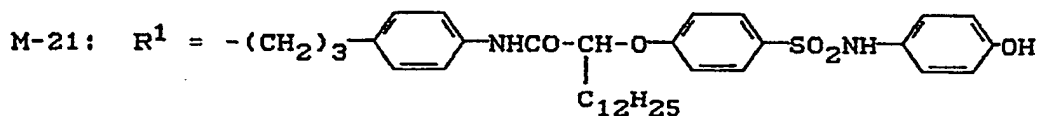
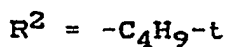
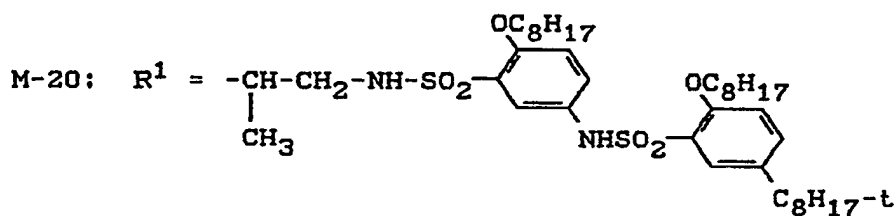
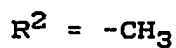
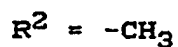
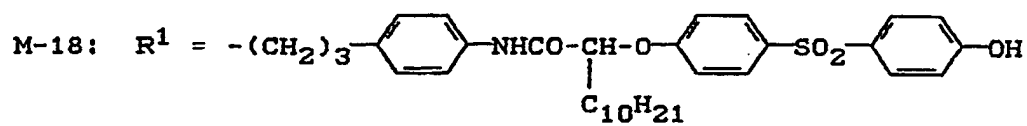
M-16:



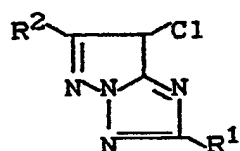
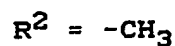
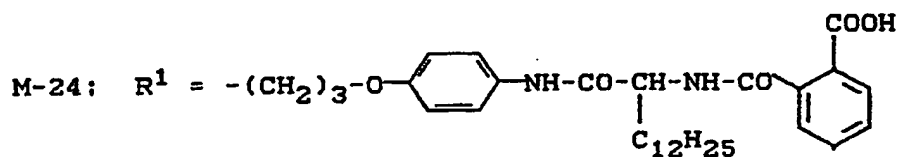
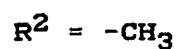
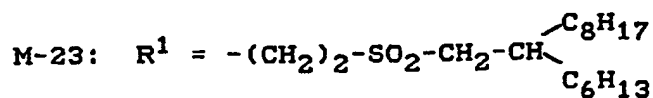
M-17:



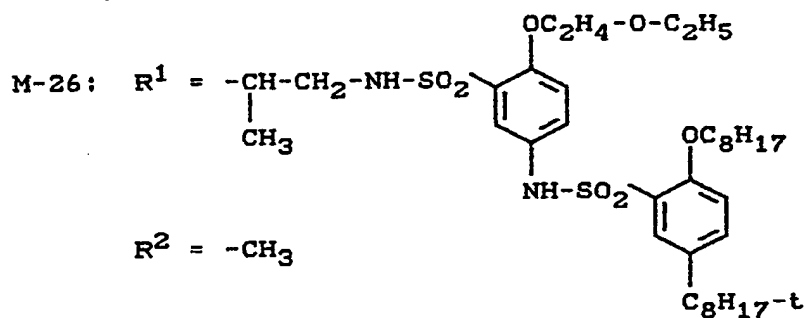
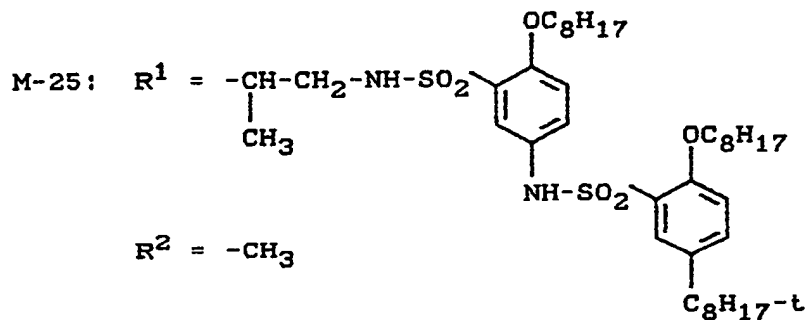
(VIIIa)

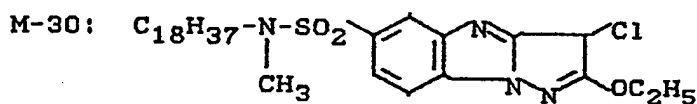
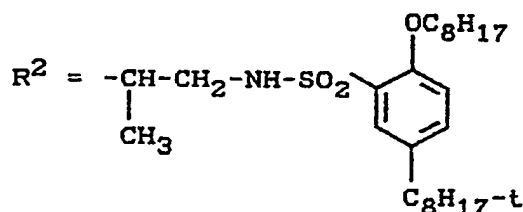
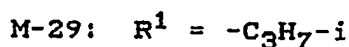
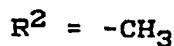
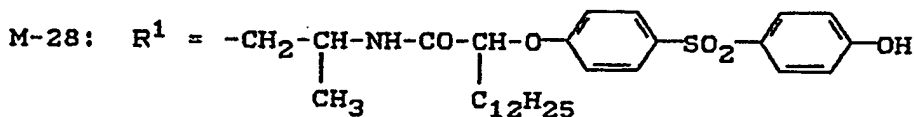
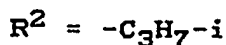
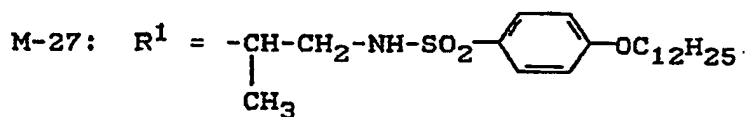




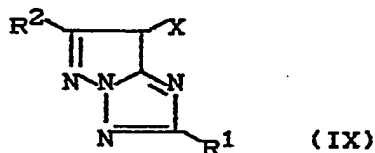
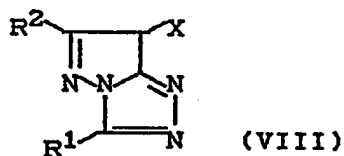


(IXa)





Pyrazoloazolkuppler der allgemeinen Formeln X und XI

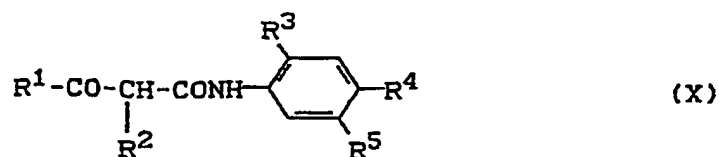


sind beispielsweise in US-A-3 725 067 und US-A-4 540 654 beschrieben. In den Formeln VIII und IX bedeuten:

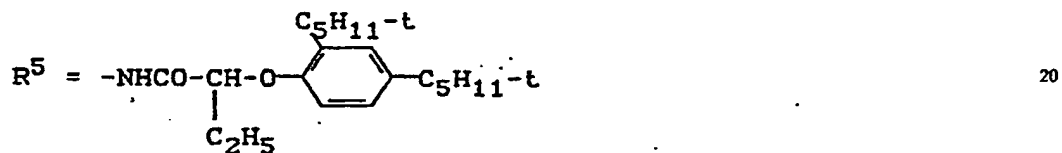
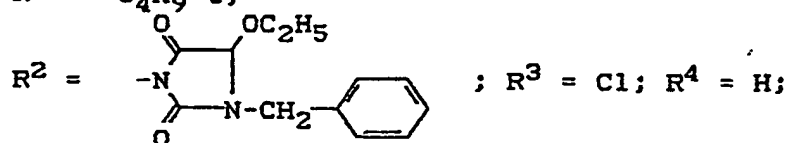
X H oder eine unter den Bedingungen der Farbentwicklung freisetzbare Gruppe;

$R^1, R^2$ , H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können.

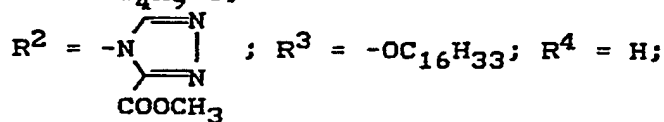
Farbkuppler zur Erzeugung des Teilfarbenbildes Gelb sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln



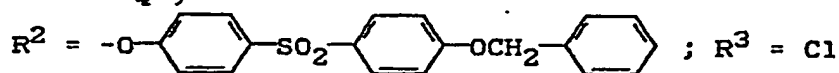
Y-1:  $\text{R}^1 = -\text{C}_4\text{H}_9\text{-t};$  10



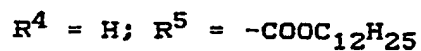
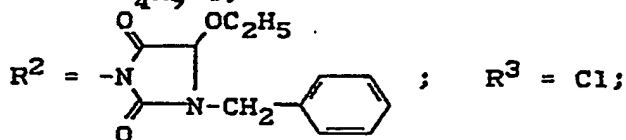
Y-2:  $\text{R}^1 = -\text{C}_4\text{H}_9\text{-t};$  25

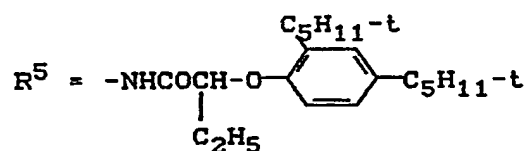
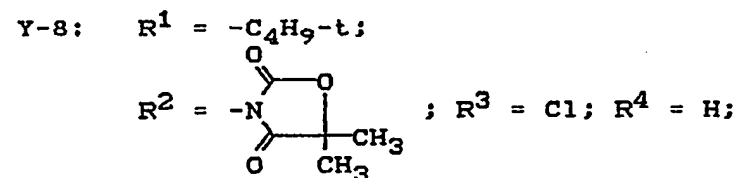
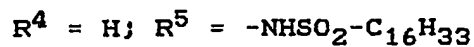
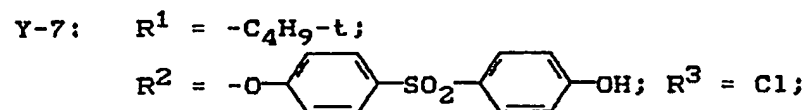
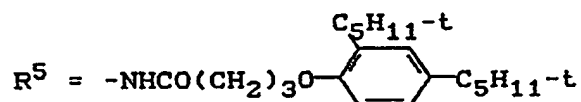
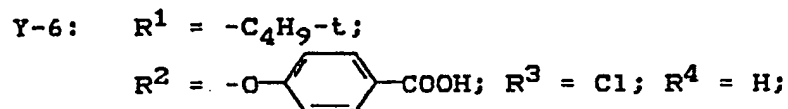
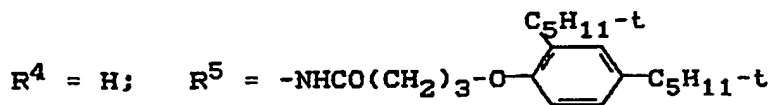
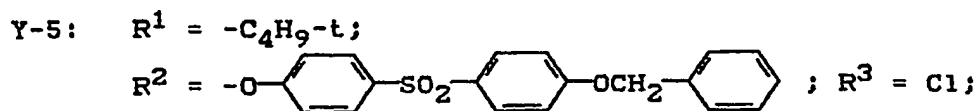


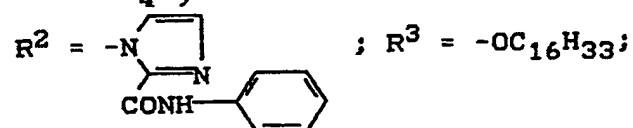
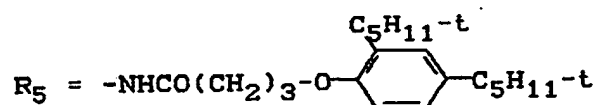
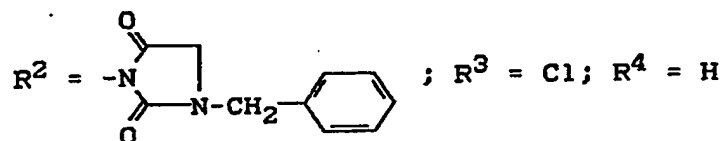
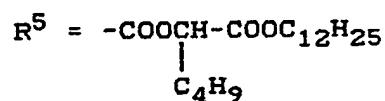
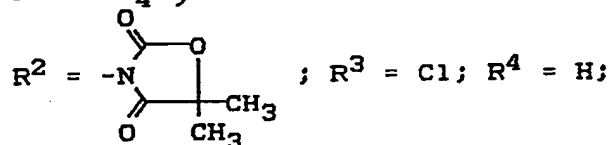
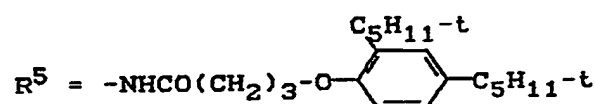
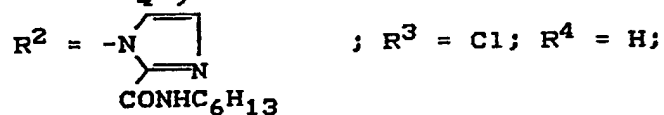
Y-3:  $\text{R}^1 = -\text{C}_4\text{H}_9\text{-t};$  35



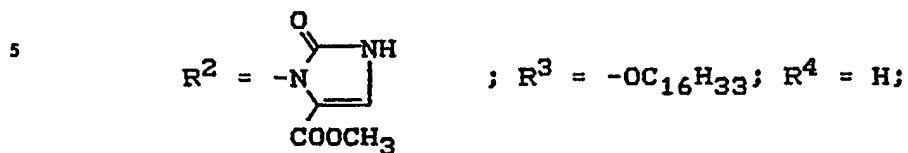
Y-4:  $\text{R}^1 = -\text{C}_4\text{H}_9\text{-t};$  45





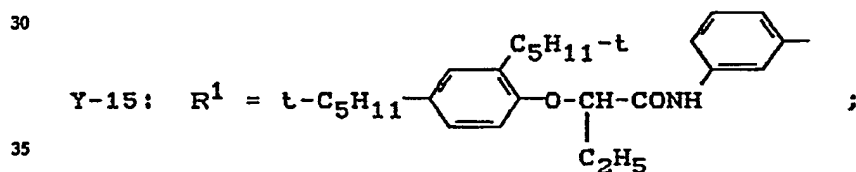
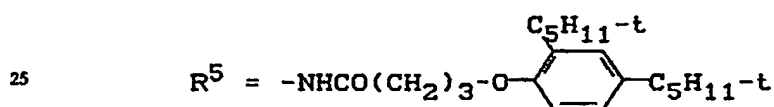
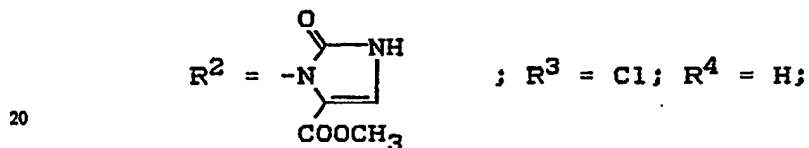
Y-9:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ; $R^4 = H; R^5 = -SO_2NHCOC_2H_5$ Y-10:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;Y-11:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;Y-12:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;

Y-13:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;

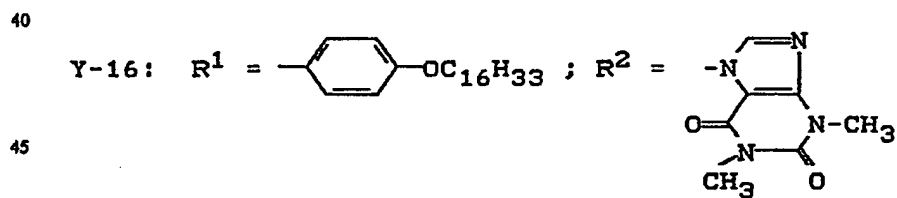


10  $R^5 = -SO_2NHCH_3$

Y-14:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;



30  $R^2, R^4, R^5 = H$ ;  $R^3 = -OCH_3$



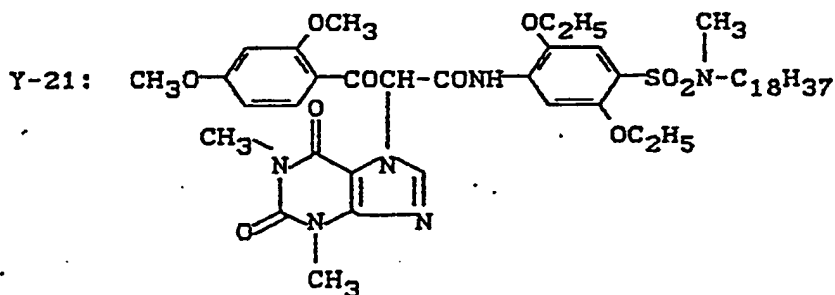
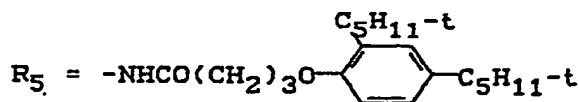
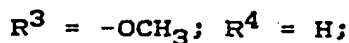
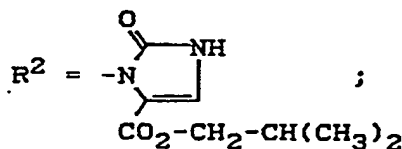
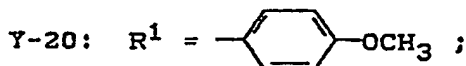
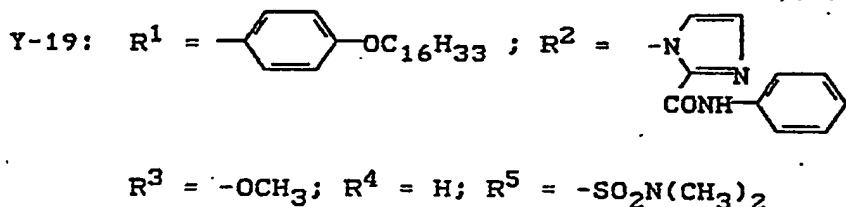
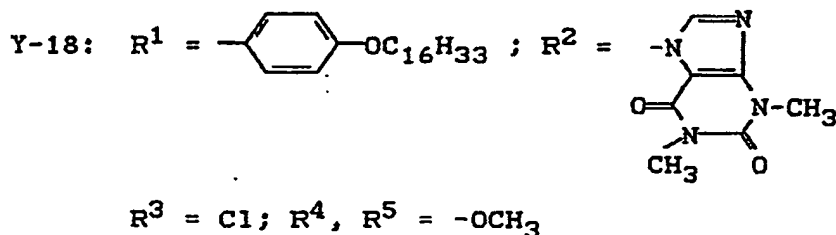
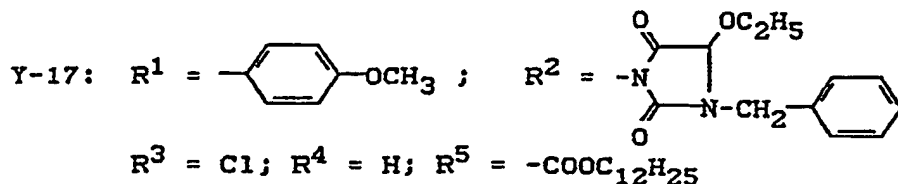
40  $R^3, R^5 = -OCH_3$ ;  $R^4 = H$

50

55

60

65



Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei

Reaktion mit Farbwirkleroxida-tionsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äqui-  
valentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest  
enthalten, der bei Reaktion mit Farbwirkleroxida-tionsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder  
direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten  
worden sind (z. B. DE-A-27 03 145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte  
fotografische Wirksamkeit entfaltet, z. B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für  
solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

Die verwendeten Kuppler, d. h. insbesondere die Cyankuppler, beispielsweise der Formeln II, III, IV und V, die  
Magentakuppler, z. B. 2-Äquivalent- oder 4-Äquivalent-Magentakuppler vom Typ des Pyrazolons oder der  
Pyrazoloazole, beispielsweise der Formeln VIII und IX, können auch in polymerer Form, z. B. als Polymerisatla-  
tex zur Anwendung gelangen.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-C-I 2 97 417, DE-A-24 07 569, DE-  
A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284,  
US-A-4 080 211. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch  
ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt.

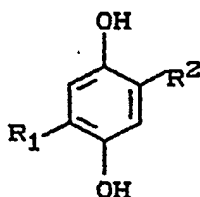
Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtemp-  
findlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-  
tionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher  
spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17  
643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842 (Feb. 1979) und 18 716 (Nov. 1979), Seite 650 sowie in EP-A-0 069 070, 0 098  
072, 0 124 877, 0 125 522 beschrieben.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:

25

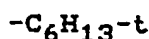
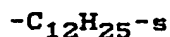
30



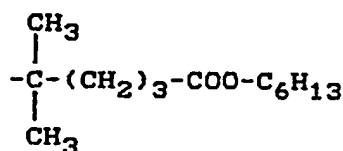
35



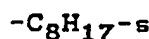
40



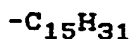
45



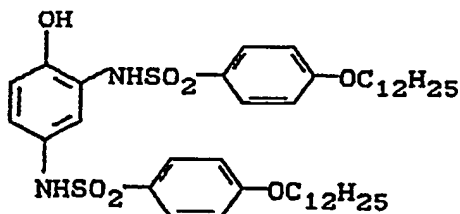
50



55



60

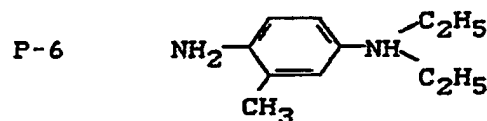
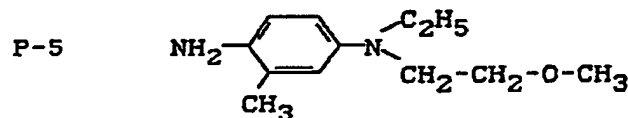
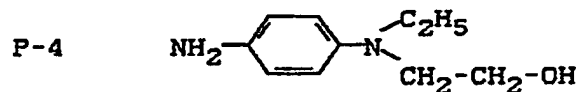
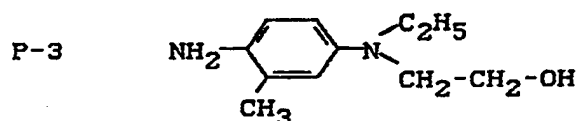
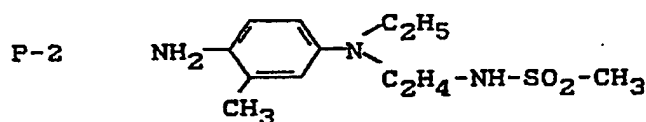
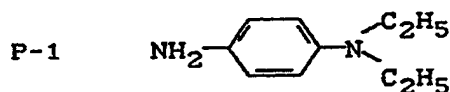


65



Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D<sub>Min</sub>-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, z. B. die folgenden



Weitere brauchbare Farentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Nach der Farentwicklung kann ein saures Stoppbad oder eine Wässerung folgen.

Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z. B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z. B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z. B. Wasserstoffperoxid.

Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbe-

lichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

### Beispiel 1

- 5 Ein für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben.

#### 10 Schichtaufbau 1

Schicht 1 (Substratschicht):  
0,2 g Gelatine

- 15 Schicht 2 (blauempfindliche Schicht):  
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 0,63 g AgNO<sub>3</sub> mit  
1,38 g Gelatine  
0,95 g Gelbkuppler Y-9  
20 0,40 g Farbstoffstabilisator St-1  
0,2 g Weißkuppler W-1  
0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

- Schicht 3 (Schutzschicht):  
25 1,1 g Gelatine  
0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon  
0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

- Schicht 4 (grünempfindliche Schicht):  
30 grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus 0,45 g AgNO<sub>3</sub> mit  
1,08 g Gelatine  
0,61 g Magentakuppler M-3  
0,21 g Farbstoffstabilisator St-2  
35 0,21 g Farbstoffstabilisator St-3  
0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon  
0,34 g DBP  
0,04 g TKP

- 40 Schicht 5 (UV-Schutzschicht):  
1,15 g Gelatine  
0,6 g UV-Absorber UV-1  
0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon  
0,04 g TKP

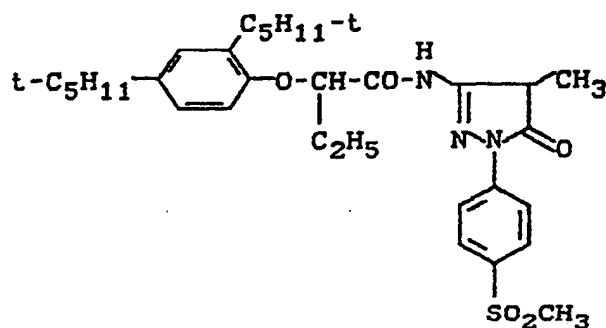
- 45 Schicht 6 (rotempfindliche Schicht):  
rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,3 g AgNO<sub>3</sub> mit  
0,75 g Gelatine  
50 0,36 g Cyankuppler C-24  
0,36 g TKP

- Schicht 7 (UV-Schutzschicht):  
0,35 g Gelatine  
55 0,15 g UV-Absorber UV-1  
0,2 g TKP

- Schicht 8 (Schutzschicht):  
0,9 g Gelatine  
60 0,3 g Härtungsmittel HM-1  
Carbamoylpyridiniumsalz  
CAS Reg. No. 65411-60-1.

- 65 In Schicht 2 wurden folgende Verbindungen verwendet:

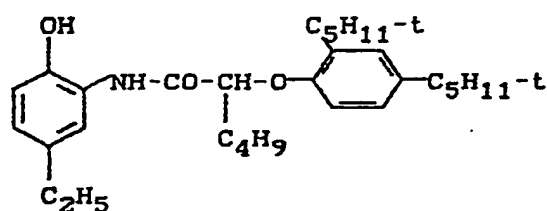
W-1



5

10

St-1



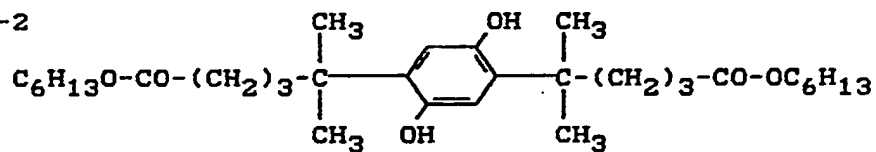
15

20

In Schicht 4 wurden folgende Verbindungen verwendet.

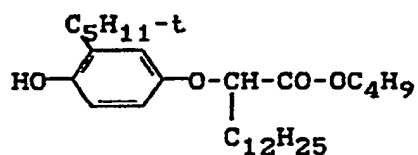
25

St-2



30

St-3

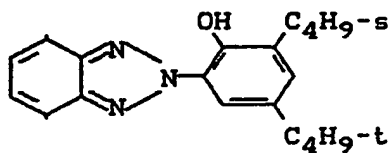


35

40

In Schicht 5 und 7 wurde folgende Verbindung (UV-Absorber UV-1) verwendet.

45



50

## Schichtaufbau 2

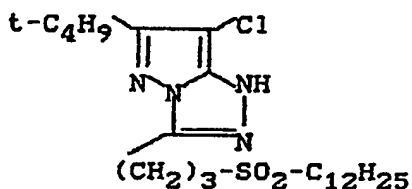
Schichtaufbau 2 wurde in der gleichen Weise wie Schichtaufbau 1 hergestellt mit dem Unterschied, daß in der Schicht 4 der Magentakuppler M-3 und die Farbstoffstabilisatoren St-2 und St-3 ausgetauscht wurden durch XM-1 (0,41 g) bzw. St-4 (0,32 g) und St-5 (0,10 g).

55

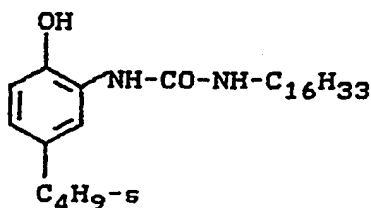
60

65

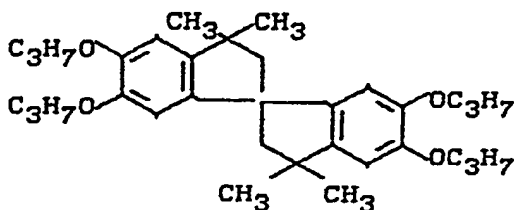
XM-1



St-4



St-5



## Versuch 1 Vergleich

Proben der Schichtaufbauten 1 und 2 wurden hinter einem graduierten Graukeil belichtet und mit den nachfolgend aufgeführten Verarbeitungsbädern in der angegebenen Weise verarbeitet (Methode A und Methode B).

## Methode A

## a) Farbentwicklerbad — 45 s — 35°C

Triethanolamin	9,0 g
NN-Diethylhydroxylamin	4,0 g
Diethylenglykol	0,05 g
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilinsulfat (P-2)	5,0 g
Kaliumsulfid	0,2 g
Triethylenglykol	0,05 g
Kaliumcarbonat	22 g
Kaliumhydroxid	0,4 g
Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
Kaliumchlorid	2,5 g
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 10,0

## b) Bleichfixierbad — 45 s — 35°C

Ammoniumthiosulfat	75 g	
Natriumhydrogensulfit	13,5 g	
Ammoniumacetat	2,0 g	5
Ethyldiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g	
Ammoniak 25%ig	9,5 g	

auffüllen mit Essig auf 1000 ml; pH 5,5. 10

## c) Wässern — 2 min — 33°C

## Methode B

Wie Methode A, aber nur 25 s Entwicklungszeit. 15

Bei den getrockneten Proben wurden Maximaldichte, Gradation, Empfindlichkeit und Schleier bestimmt (Tabelle 1).

Anschließend wurden die Proben dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit  $15,0 \times 10^6 \text{ lx} \cdot \text{h}$  belichtet; danach wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen (Tabelle 2).

Parallel wurden gleiche Proben bei 90°C und 50% rel. Feuchte 16 Tage dunkel gelagert und im Anschluß 20 sowohl die prozentuale Abnahme der Maximaldichte als auch der Schleier bestimmt (Tabelle 2).

## Versuche 2 bis 7

Die Versuche 2 bis 7 wurden in gleicher Weise durchgeführt wie Versuch 1 mit dem Unterschied, daß der 25 Farbentwickler P-2 im Farbentwicklerbad durch äquimolare Mengen des Farbentwicklers P-3 (Versuch 2, Vergleich) bzw. erfindungsgemäßer Farbentwickler (Versuche 3 bis 7) ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Versuch	Farbent- wickler	Schicht- aufbau	Entwick- lungs- Methode	Schleier			Empfindlichkeit			Gradation			Maximaldichte		
				gb	pp	bg	gb	pp	bg	gb	pp	bg	gb	pp	bg
1 (Vergleich)	P-2	1	A	13	14	12	1,75	1,37	0,74	2,51	2,61	3,45	2,45	2,61	2,36
	"	1	B	13	14	12	1,67	1,29	0,67	2,30	2,58	3,48	2,36	2,58	2,31
	"	2	A	13	13	12	1,76	1,40	0,74	2,50	2,66	3,45	2,44	2,71	2,36
	"	2	B	13	13	12	1,68	1,31	0,67	2,30	2,61	3,47	2,33	2,66	2,32
2 (Vergleich)	P-3	1	A	14	15	13	1,78	1,39	0,75	2,68	2,63	3,28	2,50	2,61	2,37
	"	1	B	14	14	13	1,74	1,35	0,72	2,38	2,61	3,28	2,45	2,59	3,34
	"	2	A	13	14	14	1,78	1,40	0,75	2,66	2,70	3,27	2,48	2,72	2,36
	"	2	B	14	14	13	1,73	1,35	0,72	2,37	2,68	3,28	2,41	2,69	3,34
3 (erfin- dungs- gemäß)	F-8	1	A	13	13	12	1,78	1,39	0,74	2,67	2,63	3,44	2,48	2,62	2,36
	"	1	B	13	14	12	1,75	1,35	0,72	2,49	2,61	3,44	2,43	2,60	2,33
	"	2	A	12	13	11	1,80	1,41	0,75	2,67	2,68	3,43	2,47	2,73	2,35
	"	2	B	13	13	11	1,76	1,37	0,72	2,50	2,64	3,44	2,40	2,69	2,34
4 (erfin- dungs- gemäß)	F-13	1	A	13	14	12	1,75	1,36	0,73	2,59	2,60	3,46	2,45	2,60	2,37
	"	1	B	13	14	12	1,70	1,31	0,69	2,40	2,57	3,50	2,39	2,57	2,33
	"	2	A	12	13	12	1,76	1,38	0,73	2,58	2,65	3,46	2,44	2,70	2,38
	"	2	B	13	13	12	1,71	1,33	0,69	2,39	2,60	3,49	2,38	2,66	2,35
5 (erfin- dungs- gemäß)	F-15	1	A	15	15	12	1,72	1,35	0,73	2,70	2,60	3,33	2,48	2,60	2,34
	"	1	B	13	14	12	1,68	1,31	0,68	2,50	2,58	3,30	2,43	2,58	2,30
	"	2	A	15	14	12	1,72	1,39	0,73	2,69	2,72	3,33	2,47	2,69	2,35
	"	2	B	13	14	12	1,67	1,34	0,69	2,48	2,70	3,31	2,41	2,65	2,31

Tabelle 1 - Fortsetzung

Versuch	Farbent- wickler	Schicht- aufbau	Entwick- lungs- Methode	Schleier		Empfindlichkeit		Gradation		Maximaldichte					
				gb	pp	gb	pp	gb	pp	gb	pp	gb	pp		
6 (erfin- dungs- gemäß)	F-18	1	A	14	15	13	1,76	1,37	0,74	2,67	2,62	3,41	2,47	2,61	2,36
	"	1	B	14	15	13	1,72	1,33	0,71	2,49	2,60	3,41	2,43	2,58	2,34
	"	2	A	13	13	12	1,78	1,40	0,74	2,66	2,68	3,42	2,46	2,72	2,36
	"	2	B	14	14	13	1,75	1,34	0,71	2,50	2,64	3,43	2,42	2,67	2,34
7 (erfin- dungs- gemäß)	F-27	1	A	12	13	12	1,80	1,40	0,76	2,69	2,64	3,47	2,51	2,63	2,39
	"	1	B	13	13	12	1,77	1,37	0,74	2,55	2,63	3,46	2,48	2,62	2,37
	"	2	A	12	12	11	1,81	1,44	0,76	2,70	2,70	3,47	2,50	2,72	2,39
	"	2	B	12	12	11	1,78	1,40	0,75	2,56	2,66	3,45	2,48	2,70	2,38

gb bedeutet: gelb  
 pp bedeutet: magenta (purpur)  
 bg bedeutet: cyan (blaugrün)

Tabelle 2

Versuch	Farbent- wickler	Schicht- aufbau	Entwick- lungs- Methode	nach Bestrahlung X-Dichtertückgang (D = 1,0)			nach Heizschranklagerung X-Dichtertückgang (D = D <sub>max</sub> )								
				gb	pp	bg	gb	pp	bg	pp	bg				
1	P-2	1	A	33	28	25	32	16	15	32	20	16	0	8	25
(Vergleich)	"	1	B	34	28	27	32	19	18	36	23	17	1	8	28
"	"	2	A	34	26	26	33	16	15	31	20	16	0	5	24
"	"	2	B	34	29	27	34	18	16	34	21	17	0	6	28
2	P-3	1	A	45	42	46	43	30	34	34	23	18	1	12	36
(Vergleich)	"	1	B	45	41	47	44	32	34	35	24	18	3	13	38
"	"	2	A	44	47	46	45	35	35	33	21	17	2	10	37
"	"	2	B	45	49	46	45	38	34	33	21	18	2	10	39
3	F-8	1	A	33	28	26	32	17	15	32	21	16	1	8	26
(erfin- dungs- gemäß)	"	1	B	33	29	27	33	18	16	34	22	16	1	8	28
"	"	2	A	34	26	26	33	15	16	30	18	16	0	6	24
"	"	2	B	33	28	27	33	16	16	33	19	16	0	6	26
4	F-13	1	A	32	26	23	29	13	13	30	19	13	0	7	23
(erfin- dungs- gemäß)	"	1	B	33	27	24	30	15	14	29	20	14	1	8	26
"	"	2	A	32	23	24	30	12	13	28	18	13	0	5	22
"	"	2	B	32	25	24	31	14	14	29	18	13	0	5	24
5	F-15	1	A	34	29	27	32	17	16	32	20	15	1	8	26
(erfin- dungs- gemäß)	"	1	B	34	29	27	33	18	18	29	21	16	0	9	26
"	"	2	A	33	27	27	33	16	17	30	18	16	0	6	27
"	"	2	B	34	28	28	33	17	18	31	19	16	0	6	28
6	F-18	1	A	34	29	26	31	16	14	33	22	16	1	9	25
(erfin- dungs- gemäß)	"	1	B	35	29	28	32	18	15	36	23	17	1	9	27
"	"	2	A	34	27	27	32	15	15	32	20	17	0	6	25
"	"	2	B	35	28	27	33	16	15	34	21	17	1	6	28
7	F-21	1	A	32	27	25	30	16	16	33	21	15	0	8	24
(erfin- dungs- gemäß)	"	1	B	33	27	26	31	17	16	35	22	17	1	9	26
"	"	2	A	32	25	26	30	15	15	31	18	16	0	5	23
"	"	2	B	33	26	26	31	15	16	32	19	16	0	5	24

Das Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäßen Farbentwickler und der üblicherweise für Papierverarbeitung eingesetzte Vergleichsentwickler P-3 bei der üblichen Entwicklungszeit von 45 s praktisch gleiche sensitometrische Werte liefern wie der Vergleichsentwickler P-2. Bei Entwicklungszeiten kürzer als 30 s weichen die mit den erfindungsgemäßen Farbentwicklern und dem Vergleichsentwickler P-3 erhaltenen sensitometrischen Werte im Gegensatz zu den mit P-2 erhaltenen nur wenig von den mit 45 s Entwicklungszeit erhaltenen ab. Die mit P-3 erhaltenen Farbstoffe sind aber deutlich weniger stabil gegen Einwirkung von Licht und Wärme als die mit den erfindungsgemäßen Farbentwicklern erhaltenen, die ihrerseits so stabil sind wie die mit P-2 erhaltenen.



## Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 3, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO<sub>3</sub> mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

## Schichtaufbau 3

Schicht 1 (Antihaloschicht): schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag 1,2 g Gelatine 0,10 g UV-Absorber UV-2 0,20 g UV-Absorber UV-3 0,02 g Trikresylphosphat (TKP) 0,03 g Dibutylphthalat (DBP)	10      15
Schicht 2 (Mikrat-Zwischenschicht): Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm) aus 0,25 g AgNO <sub>3</sub> , mit 1,0 g Gelatine 0,05 g Rotmaske RM-1 0,10 g TKP	20     25
Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich): rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 2,2 g AgNO <sub>3</sub> , mit 2,0 g Gelatine 0,6 g Cyankuppler C-19 0,05 g Rotmaske RM-1 0,03 g DIR-Kuppler DIR-1 0,52 g TKP	30      35
Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht, hochempfindlich): rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (8,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 2,8 g AgNO <sub>3</sub> , mit 1,8 g Gelatine 0,15 g Cyankuppler XC-1 0,15 g DBP	40    40
Schicht 5 (Zwischenschicht): 0,7 g Gelatine 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon 0,15 g DBP	45   45
Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich): grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,4 µm) aus 1,8 g AgNO <sub>3</sub> , mit 1,6 g Gelatine 0,6 g Magentakuppler XM-2 0,05 g Gelbmaske YM-1 0,03 g DIR-Kuppler DIR-2 0,08 g DIR-Kuppler DIR-3 0,11 g TKP 0,02 g DBP	50        55
Schicht 7 (2. grünempfindliche Schicht, hochempfindlich): grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (7 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,7 µm) aus 2,2 g AgNO <sub>3</sub> , mit 1,4 g Gelatine 0,15 g Magentakuppler M-12 0,03 g Gelbmaske YM-1 0,48 g TKP	60      65
Schicht 8 (Zwischenschicht): 0,5 g Gelatine	

0,1 g 2,5-Diisooctylhydrochinon  
0,08 g DBP

Schicht 9 (Gelbfilterschicht):  
5 gelbes kolloidales Silbersol mit  
0,2 g Ag  
0,9 g Gelatine  
0,2 g Diisooctylhydrochinon  
0,16 g DBP

10 Schicht 10 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich):  
blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,9 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,45  $\mu\text{m}$ ) aus 0,6 g  
AgNO<sub>3</sub>, mit  
0,85 g Gelatine  
15 0,7 g Gelbkuppler XY-1  
0,15 g DIR-Kuppler DIR-3  
0,85 g TKP

Schicht 11 (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich):  
20 blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (9 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,9  $\mu\text{m}$ ) aus 1,0 g  
AgNO<sub>3</sub>, mit  
0,85 g Gelatine  
0,3 g Gelbkuppler XY-1  
0,3 g TKP

25 Schicht 12 (Schutz- und Härtungsschicht):  
Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07  $\mu\text{m}$ ) aus 0,5 g AgNO<sub>3</sub> mit  
1,2 g Gelatine  
0,4 g Härtungsmittel HM-2  
30 1,0 g Formaldehydfänger FF

In Beispiel 2 werden außer den bereits erwähnten Kupplern folgende Verbindungen verwendet:

35

40

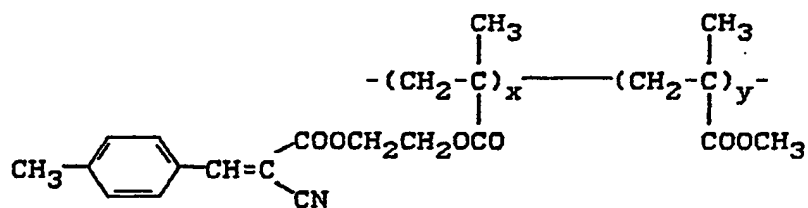
45

50

55

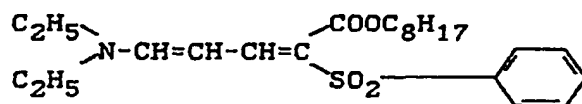
60

65

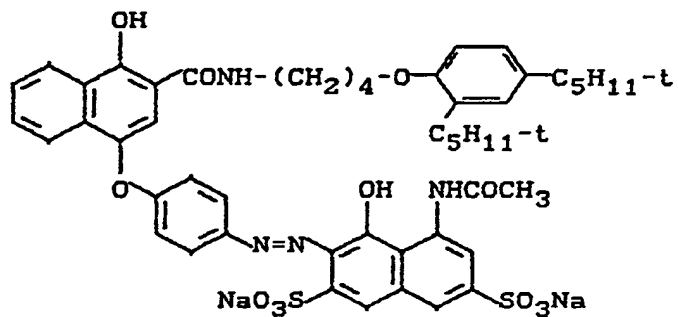


Gewichtsverhältnis:  $x : y = 7 : 3$

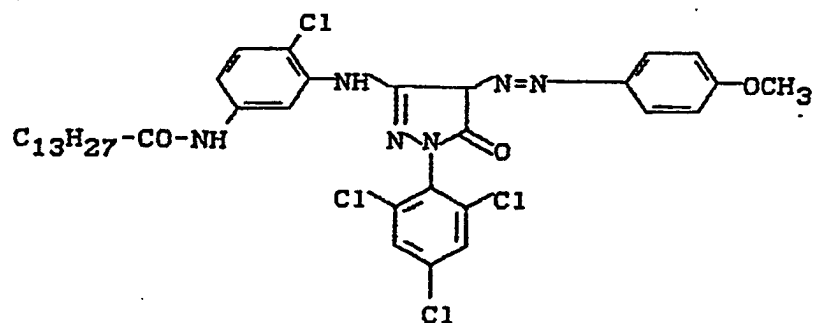
UV-3



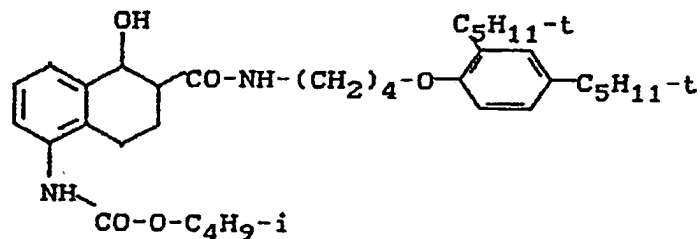
RM-1



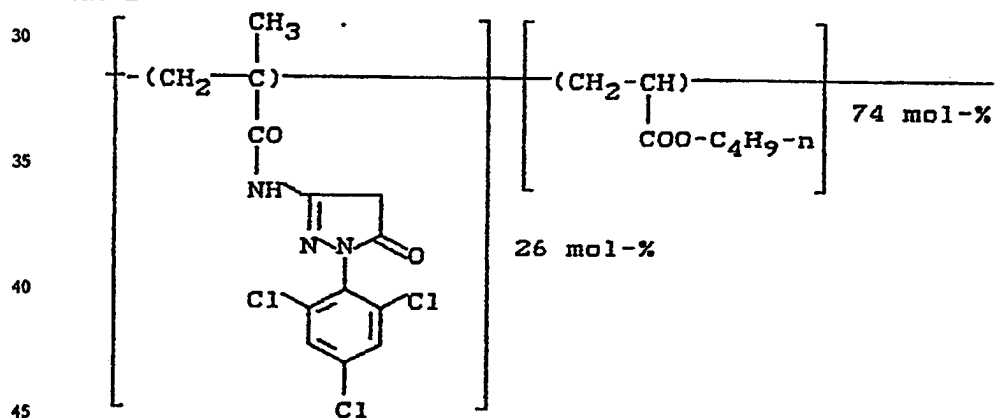
YM-1



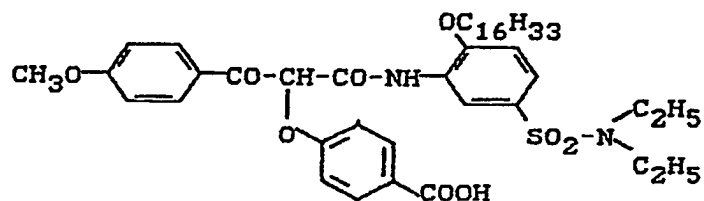
XC-1



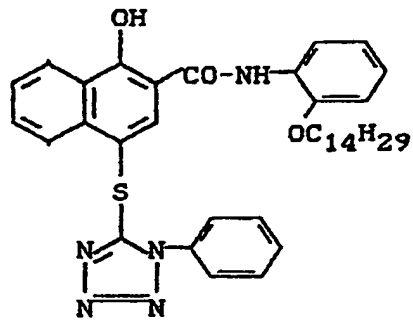
XM-2



XY-1



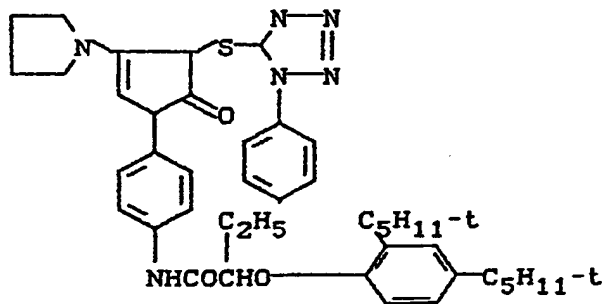
DIR-1



5

10

DIR-2

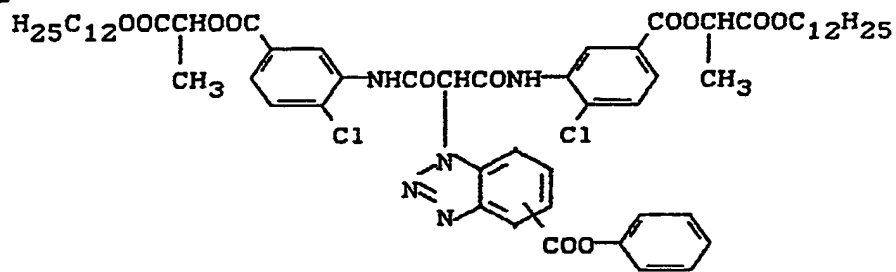


15

20

25

DIR-3

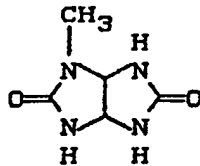


30

35

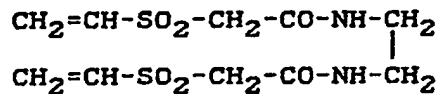
40

FF



45

HM-2



50

## Schichtaufbau 4

55

Schichtaufbau 4 wurde in der gleichen Weise wie Schichtaufbau 3 hergestellt mit dem Unterschied, daß in den Schichten 6 und 7 die Magentakuppler XM-2 und M-12 ausgetauscht wurden gegen äquimolare Mengen der Magentakuppler M-23 bzw. M-22.

## Versuch 8 (Vergleich)

60

Proben der Schichtaufbauten 3 und 4 wurden hinter einen graduierten Graukeil belichtet. Anschließend wurden die Materialien mit den nachfolgend aufgeführten Verarbeitungsbädern in folgender Weise verarbeitet.

65

## a) Farbentwicklerbad — 195 s — 37,8°C

	Diethylentriaminpentaessigsäure	6,6 ml
	Kaliumcarbonat	32,1 g
5	Natriumhydrogencarbonat	4,3 g
	Kaliumbromid	1,5 g
	Kalliumiodid	1,3 g
	Hydroxylaminsulfat	2,1 g
10	4-Amino-N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-3-methylanilin-sulfat (P-3)	4,75 g
	Natriumsulfit	4,0 g

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 10,0.

15

## b) Bleichbad — 260 s — 38°C

	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	99,5 g
20	Ammoniumbromid	145 g
	Ethylendiamintetraessigsäure	2,2 g
	Ammoniumnitrat	16,3 g

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 6,0.

25

## c) Wässerung — 65 s — 33°C

## d) Fixierbad — 260 s — 38°C

30	Ammoniumthiosulfat	119 g
	Ethylendiamintetraessigsäure	1,1 g
	Natriumsulfit	12,5 g
	Natriummetabisulfit	1,8 g

35

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 7,3.

## e) Wässerung — 200 s — 33°C

## f) Schlußbad — 65 s — 33°C

40

Ein netzmittelhaltiges Schlußbad mit 1,2 ml Formalin auf 1000 ml Wasser.

Die Proben wurden getrocknet und anschließend wurden Maximaldichte, Gradation, Empfindlichkeit und Schleier bestimmt (Tabelle 3).

45 Danach wurden die Proben bei 90°C und 50% rel. Feuchte 16 Tage dunkel gelagert und anschließend wurden die prozentuale Abnahme der Maximaldichte und der Schleier bestimmt (Tabelle 4).

## Versuche 9 bis 14

50 Die Versuche 9 bis 14 wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie Versuch 8, nur daß der Farbentwickler P-3 durch äquimolare Mengen des Farbentwicklers P-2 (Versuch 9, Vergleich) bzw. erfindungsgemäße Farbentwickler (Versuche 10 bis 14) ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

55

60

65

Tabelle 3

Versuch	Farbent- wickler	Schicht- aufbau	Schleier		Empfindlichkeit		Gradation		Maximaldichte					
			gb	pp	gb	pp	gb	pp	gb	pp				
8	P-3 (Vergleich)	3	77	55	29	1,96	2,25	2,40	0,77	0,79	0,57	2,84	2,64	1,91
		4	78	54	29	1,95	2,26	2,40	0,77	0,81	0,57	2,82	2,67	1,90
9	P-2 (Vergleich)	3	66	45	16	1,76	2,05	2,17	0,68	0,63	0,34	2,58	2,17	1,22
		4	67	45	18	1,76	2,07	2,16	0,68	0,65	0,33	2,55	2,19	1,20
10	F-8 (erfindungs- gemäß)	3	75	52	26	1,97	2,26	2,40	0,77	0,78	0,57	2,84	2,65	1,92
		4	75	50	27	1,97	2,27	2,39	0,77	0,81	0,56	2,83	2,67	1,91
11	F-13 (erfindungs- gemäß)	3	73	49	24	1,96	2,24	2,38	0,76	0,78	0,56	2,82	2,62	1,90
		4	72	48	25	1,95	2,24	2,39	0,77	0,80	0,57	2,82	2,64	1,89
12	F-15 (erfindungs- gemäß)	3	76	54	27	1,94	2,24	2,39	0,77	0,78	0,56	2,82	2,63	1,90
		4	76	52	28	1,94	2,26	2,39	0,77	0,80	0,56	2,82	2,65	1,90
13	F-18 (erfindungs- gemäß)	3	77	55	30	1,95	2,25	2,41	0,77	0,79	0,56	2,83	2,64	1,91
		4	78	54	29	1,96	2,26	2,40	0,76	0,81	0,56	2,82	2,66	1,91
14	F-27 (erfindungs- gemäß)	3	74	52	26	1,98	2,26	2,40	0,78	0,89	0,57	2,85	2,64	1,92
		4	74	51	26	1,97	2,27	2,40	0,78	0,82	0,58	2,84	2,68	1,92

Tabelle 4

5	Versuch	Farbent- wickler	Schicht- aufbau	nach Heizschranklagerung					
				Schleier			%Dichterückgang (Maximaldichte)		
				gb	pp	bg	gb	pp	bg
10	8	P-3	3	120	68	30	+5 <sup>a)</sup>	+5 <sup>a)</sup>	2
	(Vergleich)	"	4	117	65	30	+4 <sup>a)</sup>	+3 <sup>a)</sup>	2
15	9	P-2	3	108	60	20	+3 <sup>a)</sup>	3	8
	(Vergleich)	"	4	106	58	19	+2 <sup>a)</sup>	2	9
20	10	F-8	3	115	63	26	0	3	3
	(erfindungs- gemäß)	"	4	113	60	26	0	1	3
25	11	F-13	3	113	60	25	1	3	5
	(erfindungs- gemäß)	"	4	111	58	26	2	1	4
30	12	F-15	3	118	66	28	3	4	3
	(erfindungs- gemäß)	"	4	115	63	29	4	2	2
35	13	F-18	3	110	67	30	+3 <sup>a)</sup>	+1 <sup>a)</sup>	5
	(erfindungs- gemäß)	"	4	118	65	30	+2 <sup>a)</sup>	0	6
40	14	F-27	3	114	62	26	+1 <sup>a)</sup>	2	2
	(erfindungs- gemäß)	"	4	111	59	26	0	0	2

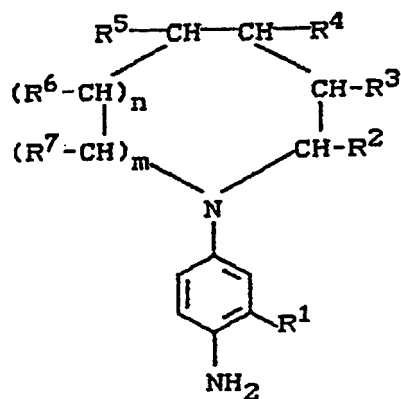
a) Dichtezunahme

Das Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäßen Entwickler nicht nur für die Verarbeitung von Papier (Beispiel 1) geeignet sind, sondern auch für Filme. Die erreichten sensitometrischen Werte entsprechen den mit dem für Filmverarbeitung üblicherweise eingesetzten Vergleichsentwickler P-3 erreichten. Der Vergleichsentwickler P-2 führt dagegen zu niedriger Empfindlichkeit, Gradation und Maximaldichte. Die mit den erfindungsgemäßen Entwicklern gebildeten Farbstoffe sind bei Heizschranklagerung stabil.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines farbfotografischen Bildes durch Entwickeln eines belichteten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, das mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, in Gegenwart eines Farbkupplers und einer Farbentwicklerverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbentwicklerverbindung eine Verbindung der Formel I oder deren Salze verwendet wird





(I)

worin bedeuten

R<sup>1</sup> Alkyl oder Alkoxy;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> H, -OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, 20

Sulfinyl, Sulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino, Sulfonamido,

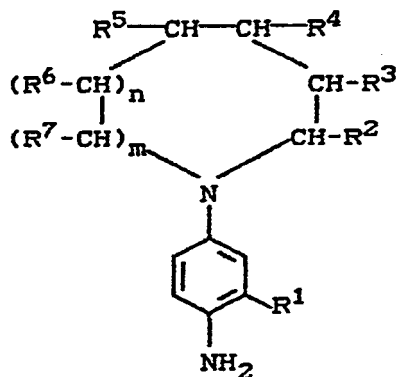
wobei mindestens einer der Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> von H verschieden ist;

m, n 0 oder 1.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial mindestens eine blauempfindliche gelbkupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche magentakupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rot empfindliche cyankupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschicht aufweist, die in der angegebenen Abfolge, gegebenenfalls durch nichtlichtempfindliche Zwischenschichten getrennt, auf einem lichtreflektierenden oder transparenten Schichtträger angeordnet sind. 25

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid zu mindestens 98 mol-% aus Silberchlorid besteht und daß die Dauer der Farbentwicklung weniger als 35 s beträgt. 30

4. Verbindung der Formel I



(I)

worin bedeuten

R<sup>1</sup> Alkyl oder Alkoxy;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> H, -OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, 55

Sulfinyl, Sulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino, Sulfonamido, wobei mindestens einer der Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> von H verschieden ist;

m, n 0 oder 1.

5. Verbindung der Formel I (nach Anspruch 4), dadurch gekennzeichnet, daß eine durch R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> dargestellte oder darin enthaltene Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppe mit einer polaren, die Löslichkeit in wäßrigem Medium fördernden Gruppe substituiert ist. 60

- Leerseite -